

**ГРАНУЛИРОВАННАЯ ИЗВЕСТКОВО-АММИАЧНАЯ СЕЛИТРА
НА ОСНОВЕ ПЛАВА НИТРАТА АММОНИЯ И ИЗВЕСТНЯКА****Жураев Нодирбек Ёдгорович**

директор по производству АО «Навоиазот», Институт общей и неорганической химии
АН Республики Узбекистан
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: igic@rambler.ru

Маматалиев Абдурасул Абдумаликович

младший научный сотрудник, Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: Abdirasul.86@mail.ru

Намазов Шафоат Саттарович

заведующий лабораторией фосфорных удобрений, Институт общей и неорганической химии
АН Республики Узбекистан
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: igic@rambler.ru

**GRANULAR CARBONATE-AMMANIUM NITRATE BASED
ON MELT AMMONIUM NITRATE AND LIMESTONE****Nodirbek Juraev**

Director for production at JSC «Navoiyazot»,
Institute of General and Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

Abdurasul Mamataliyev

Senior scientific researcher,
Institute of General and Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

Shafokat Namazov

Head of laboratory of «Phosphate fertilizers»,
Institute of General and Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

В работе получены образцы гранулированной известково-аммиачной селитры путём добавления к плаву нитрата аммония - (NH₄NO₃) известняка (CaCO₃) Овхонинского месторождения Узбекистана при массовых соотношениях NH₄NO₃ : CaCO₃ от 100 : 5 до 100 : 80 с последующим гранулированием нитратно-карбонатного расплава методом прилирования на грануляционной башне. Изучены состав, прочность и скорость растворения гранул полученных образцов. Было показано, что увеличение количества известняка, вводимого в расплав NH₄NO₃ с 4,76 до 44,44% уменьшает в продукте содержание азота с 33,15% до 19,23%, но с другой стороны увеличивает содержание кальция с 2,68 до 24,45%. Если для чистой АС без всяких добавок и селитры с магниальной добавкой (0,28% MgO) она равна – 1,32 и 1,58 МПа соответственно, то для удобрения с соотношением NH₄NO₃ : CaCO₃ = 100 : 30 составляет 6,39 МПа. Время полного растворения гранулы чистой АС составляет 44,6 сек. В то время с увеличением доли известняка в смеси с селитрой от 5 до 80г время полного растворения гранул получаемых удобрений достигает 72,3 сек. Также изучены реологические свойства расплавов известково-аммиачной селитры.

ABSTRACT

Samples of granulated carbonate-ammonium nitrate were prepared by adding ammonium nitrate (NH₄NO₃) limestone (CaCO₃) to the melt Ovhonin deposit of Uzbekistan at mass ratios of NH₄NO₃ : CaCO₃ from 100: 5 to 100: 80 followed by granulation of the nitrate-carbonate melt prilling method on a granulation tower. The composition, strength, and rate of dissolution of the granules of the obtained samples were studied. It was shown that an increase in the amount of limestone introduced into the melt of NH₄NO₃ from 4.76 to 44.44% reduces the content of nitrogen in the product from 33.15% to 19.23%, but on the other hand increases the calcium content from 2.68 to 24.45%. If for pure NP without any

additives and ammonium saltpeter (0.28% MgO) it is equal to 1.32 and 1.58 MPa, respectively, then for fertilizer with the ratio $\text{NH}_4\text{NO}_3 : \text{CaCO}_3 = 100 : 30$ is 6.39 MPa. The time for complete dissolution of the granule of a pure AS is 44.6 sec. At that time, with an increase in the proportion of limestone in a mixture with nitrate from 5 to 80 g, the time for complete dissolution of the granules of the fertilizers obtained reaches 72.3 seconds. The rheological properties of the carbonate-ammonium nitrate melts.

Ключевые слова: аммиачная селитра, известняк, плотность и вязкость, известково-аммиачная селитра, состав, прочность и скорость растворения её гранул.

Keywords: ammonium nitrate, limestone, density and viscosity, carbonate-ammonium nitrate, composition, strength and dissolution rate of its granules.

Введение. Аммиачная селитра (АС) является самым распространенным и эффективным в мире азотным удобрением. В Узбекистане совокупные мощности трёх заводов, производящих АС (АО «Максам-Чирчик», «Навоиазот» и «Ферганаазот»), превысили 1 млн. 700 тыс. т в год. Она используется в сельском хозяйстве под все виды культур и на любых типах почв. Но ей присущ один очень серьезный недостаток – взрывоопасность [1]. В связи с этим, были ужесточены требования к качеству АС и к условиям её хранения. Перед производителями поставлена задача – обеспечить переход на выпуск удобрений на базе АС, сохраняющих агрохимическую эффективность, с существенно большей устойчивостью к внешним воздействиям и, соответственно, меньшей взрывоопасностью.

В качестве веществ – добавок, снижающих уровень потенциальной опасности аммиачной селитры, используются:

1) карбонатсодержащие соединения природного и техногенного происхождения (мел, карбонат кальция, доломит);

2) калийсодержащие вещества (хлористый калий и сульфат калия);

3) вещества, содержащие одноимённый катион – аммоний (сульфат аммония, орто- и полифосфаты аммония);

4) прочие балластные вещества, не несущие полезной нагрузки, а определяющие только механическое разбавление аммиачной селитры (гипс, фосфогипс и прочие) [2].

Добавки 1-ой группы используются в производстве, так называемой, известково-аммиачной селитры (ИАС) [3, 4].

Из веществ – добавок 2-ой группы широко используется хлорид калия для производства калийно-аммиачной селитры. Последняя в зарубежных странах выпускается в довольно значительном количестве с содержанием 16-16,5% N и 25-28% K_2O . В России производство азотно-калийного удобрения на основе АС и хлорида калия впервые было освоено на ОАО «Невинномысский Внештрейдинвест» в 1999 г. Метод получения и состав удобрения защищены патентом [5].

Вещества – добавки 3-ей группы использованы на ОАО «Череповецкий азот» (Россия), где в 2002 г. было налажено производство сложного NP-удобрения состава 32,3% N и 5,2% P_2O_5 путём введения в раствор АС жидкого комплексного удобрения

состава 11% N и 37% P_2O_5 на основе суперфосфорной кислоты [6].

В Институте общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан с целью термостабилизации АС было решено вводить в расплав АС фосфоритовую муку в количестве от 3 до 5% P_2O_5 . Содержание азота в селитре в этом случае лежит в пределах 25,24-28,03%. Были проведены обширные исследования взаимодействия фосмуки с расплавом АС, в результате которых была разработана технология получения фосфатизированной АС под названием АФУ (азотнофосфорное удобрение) [7, 8].

Перспективны и представители четвертой группы добавок к аммиачной селитре: гипс и фосфогипс [9, 10]. В этих работах разрабатывалась технология получения термостабильного удобрения на основе аммиачной селитры путём введения в её расплав дигидрата, полугидрата фосфогипса и природного гипса. Получаемый продукт с 5-ти процентной добавкой фосфополугидрата и содержащий 33,6% N имел в два раза большую прочность гранул, чем чистая селитра, сохранял 100 %-ную рассыпчатость в течение 4-х месяцев, выдерживал 7 термоциклов при температурах 20-60°C без значительного снижения статической прочности гранул, имел более слабую растворимость по сравнению с чистой селитрой. Продукт обладал значительно более высокой термической стабильностью по сравнению с чистой аммиачной селитрой (энергия активации для чистой селитры 160 кДж/моль; с максимальным количеством добавки фосфогипса составила 240 кДж/моль).

В Узбекистане имеются несколько крупных месторождений известняка, что нам открывает широкие возможности организовать производство ИАС. Учитывая химический состав, разработанность, доступность и большие запасы для своих исследований в качестве объекта выбрали известняк трёх месторождений: «Жамансай» (Республика Каракалпакстан), «Кармана» (Навоийская область) и «Овхона» (Самаркандская область).

Ранее [11] нами изучены состав и свойства продуктов на основе взаимодействия нитрата аммония (NH_4NO_3) с известняком (CaCO_3) в зависимости от весовых соотношений $\text{NH}_4\text{NO}_3 : \text{CaCO}_3$.

Результаты показывают, что при изучаемых диапазонах соотношений $\text{NH}_4\text{NO}_3 : \text{CaCO}_3 = 100 : (5-80)$ продукты с добавкой Жамансайского месторождения содержат 19,40-33,26% N, 2,65-24,64% CaO, а Карманского месторождения – 19,43-33,30% N, 2,50-

24,28% CaO. Введение известнякового порошка в плав NH_4NO_3 позволяет значительно повысить прочность и время полного растворения гранул последнего. Чем больше массовая доля известняка в плаве NH_4NO_3 , тем выше прочность и время полного растворения гранул продукта. Так с увеличением массовой доли Жамансайского известняка от 5 до 80 на 100 массовых частей селитры прочность гранул увеличивается от 2,32 до 6,41 МПа и 59,8-81,6 сек. В случае использования Карманинского месторождения показатель прочности гранул меняется от 3,52 до 8,45 МПа и 60,1-92,7 сек.

Задача настоящей работы расширить эту область применения известняка Овхонинского месторождения от 5 до 80 г по отношению 100 г нитрата аммония для получения уравновешенных азотно-кальциевых удобрений с последующим гранулированием нитратно-карбонатного расплава методом приллирования на грануляционной башне. Преимуществом такого удобрения перед чистой АС является наличие в нём кальция. Известно, что кальций помогает движению углеводов и повышает растворимость многих элементов питания в почве, способствуя тем самым лучшему их поглощению растениями.

Целью настоящей работы было использование для получения известково-аммиачной селитры известняка Овхонинского (54,82% CaO; 43,54% CO_2) месторождения Узбекистана. Известняк предварительно размалывался в фарфоровой ступке до размера частиц 0,25 мм. А в качестве образца для сравнения выбран гранулированный NH_4NO_3 .

Объекты и методы исследования. Опыты проводили следующим образом: навеска нитрата аммония расплавлялась в металлической чашке путём электрообогрева. Затем в расплав вводили известняк при массовых соотношениях $\text{NH}_4\text{NO}_3 : \text{CaCO}_3 = 100 : (5-80)$. Далее нитратно-карбонатный расплав выдерживали при 175°C в течение 3-х минут. После чего

его переливали в лабораторный гранулятор, представляющий из себя металлический стакан с перфорированным дном, диаметр отверстий в котором равнялся 1,2 мм. Насосом в верхней части стакана создавалось давление и плав распылялся с высоты 35 м на полиэтиленовую пленку, лежащую на земле. Полученные гранулы рассеивались по размерам частиц. Частицы размером 2-3 мм подверглись испытанию на прочность по ГОСТу 21560.2-82. После чего продукты измельчались и анализировались по известным методикам [12]. Для определения скорости растворения гранул изучаемых удобрений гранулу продукта опускали в стакан со 100 мл дистиллированной воды, в котором визуально наблюдали и фиксировали время её полного растворения. Температура при этом комнатная. Испытание пятикратное. Плотность расплава известково-аммиачной селитры определяли пикнометрическим методом, а вязкость - с помощью вискозиметра ВПЖ-2. Для этого образцы селитры с добавкой известняка расплавлялись, тщательно перемешивались, охлаждались до комнатной температуры и размалывались. Полученные порошки вводили в пикнометр и вискозиметр, которые затем помещались в термостат, залитый глицерином. Температура в термостате поднималась до заданной величины. Порошок в пикнометре и вискозиметре при этом расплавлялся. Если уровень плава в пикнометре не достигал отметки, в него добавлялся порошок. А если превышал отметку, то избыток плава убирался ваткой на конце проволоки. Температура в термостате регулировалась контактным термометром. Плав выдерживался при заданной температуре 5-7 минут, а затем производились замеры.

Результаты приведены в таблицах 1-3.

Результаты и их обсуждение. Результаты показывают, что добавление известняка в расплав NH_4NO_3 значительно снижает температуру кристаллизации плава (Таблица 1).

Таблица 1.

Химический состав ИАС на основе плава NH_4NO_3 и известняка

Массовое соотношение $\text{NH}_4\text{NO}_3 : \text{CaCO}_3$	Температура кристаллизации, °C	Содержание компонентов, мас. %			Степень декарбонизации
		N	CaO _{общ.}	CO ₂	
Гранулированный NH_4NO_3 марки «ч»	167,0	34,96	-	-	-
100 : 5	162,0	33,15	2,68	1,52	27,52
100 : 10	160,7	31,89	5,02	2,96	26,02
100 : 20	159,4	29,18	9,24	4,82	25,06
100 : 30	158,2	26,90	12,67	6,68	24,10
100 : 40	157,0	25,04	15,71	8,55	23,13
100 : 50	155,8	23,37	18,33	10,41	22,15
100 : 60	154,5	21,91	20,60	12,27	21,18
100 : 70	153,1	20,44	22,58	14,13	20,20
100 : 80	152,0	19,23	24,45	15,97	18,28

Таблица 2.

Свойства ИАС на основе плава NH_4NO_3 и известняка

Массовое соотношение $\text{NH}_4\text{NO}_3 : \text{CaCO}_3$	рН 10 %-ного раствора	Прочность гранул			Время полного растворения гранул, сек.
		кг/гранул	кгс/см ²	МПа	
Гранулированный NH_4NO_3 марки «ч»	5,50	0,76	15,32	1,50	44,60
100 : 5	7,01	1,395	28,12	2,76	63,0
100 : 10	7,26	1,915	38,60	3,78	63,3
100 : 20	7,27	2,235	45,06	4,42	63,8
100 : 30	7,29	3,235	65,22	6,39	64,3
100 : 40	7,30	3,432	69,20	6,78	67,3
100 : 50	7,32	3,620	72,98	7,15	70,2
100 : 60	7,33	3,762	75,84	7,43	70,4
100 : 70	7,34	3,903	78,68	7,71	70,5
100 : 80	7,36	4,845	97,67	9,57	72,3

При изучаемых соотношениях $\text{NH}_4\text{NO}_3 : \text{CaCO}_3 = 100 : (5-80)$ температура кристаллизации плава селитры понижалась от 167 (исходная NH_4NO_3) до 152°C. То есть введение известняка в плав NH_4NO_3 приводит к уменьшению температуры её плавления до 15°C. Снижение теплоты кристаллизации АС в присутствии добавки известняка можно объяснить тем, что нерастворимые компоненты добавки, являясь центрами кристаллизации, облегчают процесс затвердевания плава.

Из данных таблицы 1 видно, что с увеличением количества известняка, вводимого в расплав NH_4NO_3 , с 5 до 80 г по отношению 100 г расплава нитрата аммония в получаемом продукте уменьшается содержание общего азота с 33,15% до 19,23%. При этом содержание СаО повышается с 2,68 до 24,45%.

В таблице 2 приведены свойства образцов азотнокальциевых удобрений. Из неё видно, что добавление известняка в плав нитрата аммония повышает рН 10 %-ного раствора последнего с 5,50 до 7,36. При изучаемых соотношениях $\text{NH}_4\text{NO}_3 : \text{CaCO}_3 = 100 : (5-80)$ прочность гранул азотнокальциевых удобрений лежит в пределах 2,76-9,57 МПа, в то время как этот показатель у чистого нитрата аммония равен 1,50 МПа. Увеличение прочности гранул селитры свидетельствует об уменьшении её пористости и внутренней удельной поверхности, что ведёт к снижению проникновения внутрь гранулы дизельного топлива, и, следовательно, уменьшению детонационной способности селитры. Время полного растворения гранулы чистой АС составляет 44,6 сек. В то время с увеличением доли известняка в смеси с селитрой от

5 до 80 г время полного растворения гранул получаемых удобрений достигает 72,3 сек. Это говорит о том, что получаемые удобрения будут значительно медленнее вымываться из почвы, чем чистая аммиачная селитра.

Как видно из таблицы 3, плотность и вязкость плава селитры значительно повышаются с увеличением количества вводимых добавок. Увеличение доли известняка с 5 до 80 приводит к повышению плотности расплава при 155°C с 1,587 до 3,031 г/см³ и вязкости с 5,68 до 14,76 сПз. С повышением температуры расплава плотность и вязкость его уменьшаются.

Здесь следует отметить следующий факт. Чистая аммиачная селитра при 155-165°C не плавится и, естественно, не течёт. А добавка известняка приводит к снижению её температуры плавления. Смесь аммиачной селитры с известняком при соотношениях $\text{NH}_4\text{NO}_3 : \text{CaCO}_3$ от 100 : 5 до 100 : 80 начинает плавиться уже при 155°C и хотя расплав обладает большой вязкостью, но легко течёт. Жидкотекучее состояние расплава известково-аммиачной селитры даёт возможность гранулировать её в гранбашне.

Заключение. Таким образом, путем добавления к плаву нитрата аммония известняка при массовых соотношениях $\text{NH}_4\text{NO}_3 : \text{CaCO}_3 = 100 : (5,0-80)$, температуре 170-175°C с последующей грануляцией полученного расплава методом приллирования придаёт продукту новое свойство – высокую прочность, а состав селитры обогащается дополнительным питательным элементом кальция. А кальций по значимости для питания растений стоит на пятом месте после азота, фосфора, калия и серы.

Таблица 3.

Реологические свойства ИАС на основе плава NH_4NO_3 и известняка

Массовое соотношение $\text{NH}_4\text{NO}_3 : \text{CaCO}_3$	Плотность (г/см ³) при температуре, °С						Вязкость (сПз) при температуре, °С					
	155	160	165	170	175	180	155	160	165	170	175	180
100 : 5	1,587	1,538	1,492	1,471	1,450	1,450	5,68	5,37	5,05	4,74	4,42	4,11
100 : 10	1,765	1,705	1,645	1,585	1,515	1,455	6,09	5,47	5,07	4,69	4,45	4,36
100 : 20	1,943	1,883	1,823	1,763	1,704	1,633	7,13	5,96	5,57	5,32	5,08	4,67
100 : 30	2,121	2,00	1,953	1,903	1,843	1,794	7,90	6,73	6,38	6,10	5,76	5,44
100 : 40	2,288	2,228	2,168	2,118	2,058	1,988	9,31	8,89	7,76	7,12	6,75	5,86
100 : 50	2,455	2,395	2,325	2,265	2,185	2,129	10,70	10,10	9,47	8,85	8,22	7,59
100 : 60	2,621	2,567	2,505	2,445	2,389	2,324	12,11	11,69	10,89	9,87	9,31	8,75
100 : 70	2,787	2,727	2,667	2,597	2,537	2,457	13,52	12,93	12,28	10,98	10,34	9,12
100 : 80	3,031	2,971	2,921	2,841	2,771	2,691	14,76	13,74	12,71	11,70	10,68	9,64

Если его вносить в почву в усвояемой для растений форме, он даст значительную прибавку урожая [13].

Список литературы:

1. Лавров В.В., Шведов К.К. О взрывоопасности аммиачной селитры и удобрений на её основе // Научно-технические новости: ЗАО «ИНФОХИМ». – Спецвыпуск. – 2004. – № 4. – С. 44-49.
2. Левин Б.В., Соколов А.Н. Проблемы и технические решения в производстве комплексных удобрений на основе аммиачной селитры // Мир серы, N, P и K. – 2004. – № 2. – С. 13-21.
3. Жмай Л., Христианова Е. Аммиачная селитра в России и в мире. Современная ситуация и перспективы // Мир серы, N, P и K. – 2004. – № 2. – С. 8-12.
4. Набиев А.А., Реймов А.М., Намазов Ш.С., Маматалиев А.А. Физико-химические и товарные свойства магниесодержащий известковой аммиачной селитры. // UNIVERSUM, технические науки, электронный научный журнал. – Россия. – 2017. – № 5 (38). – С. 40-45.
5. Патент № 2154620 Россия. Кл. С 05 С 1/02, С 05 D 1/00, С 05 G 1/06, С 05 D 5/00. Способ получения азотно-калийного удобрения / В.Ф.Духанин, А.И.Серебряков – 20.08.2000. – Б.И. – № 23.
6. Ильин В.А. Разработка технологии сложного азотно-фосфатного удобрения на основе сплава аммиачной селитры: Автореф. дис. ... канд. техн. наук, Ивановский Гос. химико-технол. ун-т. – Иваново. – 2006. – 17 с.
7. Курбаниязов Р.К. Технология сложного азотнофосфорного удобрения на основе плава аммиачной селитры и фосфоритов Центральных Кызылкумов; Автореферат диссертации канд. техн. наук, ИОНХ АН РУз, Ташкент. – 2011. – 28 с.
8. Пак Д.Г., Маматалиев А.А., Намазов Ш.С., Сейтназаров А.Р., Беглов Б.М. Фосфатизированная аммиачная селитра на основе плава аммиачной селитры и некондиционных фосфоритов Центральных Кызылкумов. // UNIVERSUM, технические науки, электронный научный журнал. – Россия. – 2016. – № 8 (29). – С. 57-62.
9. Москаленко Л.В. Разработка технологии получения термостабильного удобрения на основе аммиачной селитры : Автореф. дис. ... канд. техн. наук, Невинномысский технологический институт, Москва, 2007. – 16 с.
10. Mamataliev A.A., Namazov S., Seytnazarov A.R., Alimov U.K. Nitrogen-sulphuric fertilizers based on ammonium nitrate melt and phosphogypsum // Uzbek chemical journal: Tashkent. Special issue / 2017. – PP. 50-58.
11. Жураев Н.Ё., Намазов Ш.С., Маматалиев А.А., Сейтназаров А.Р. Известково-аммиачная селитра на основе плава нитрата аммония и известняка // Узбекский химический журнал. – Ташкент. – 2018. – № 1. – С. 21-28.
12. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов / М.М.Винник, Л.Н.Ербанова, П.М.Зайцев и др. – М.: Химия, 1975. – С. 213.
13. Копейкина А.Н. Значение вторичных элементов питания для сельскохозяйственных культур // Химическая промышленность за рубежом – М.: НИИТЭХИМ. – 1984. – № 1. – С. 26-44.